

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年10月29日

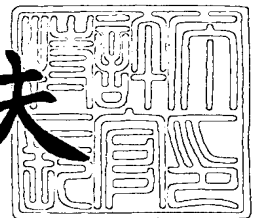
出願番号  
Application Number: 特願2002-313772  
[ST. 10/C]: [JP2002-313772]

出願人  
Applicant(s): TDK株式会社

2003年 9月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3079976

【書類名】 特許願

【整理番号】 04441

【提出日】 平成14年10月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01C 7/10

【発明の名称】 チップ状電子部品およびその製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

    【氏名】 松岡 大

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

    【氏名】 北村 英隆

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

    【氏名】 小笠原 正

【特許出願人】

    【識別番号】 000003067

    【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100097180

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 前田 均

## 【代理人】

【識別番号】 100099900

【弁理士】

【氏名又は名称】 西出 眞吾

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100111419

【弁理士】

【氏名又は名称】 大倉 宏一郎

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043339

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 チップ状電子部品およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品であって、

前記素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法で  $\text{Li}$  と  $\text{Zn}$  とのイオン強度比 ( $\text{Li}/\text{Zn}$ ) を測定した場合に、 $0.001 \leq (\text{Li}/\text{Zn}) \leq 500$  であることを特徴とするチップ状電子部品。

【請求項 2】 前記イオン強度比が  $0.01 \leq (\text{Li}/\text{Zn}) \leq 500$  であることを特徴とする請求項 1 に記載のチップ状電子部品。

【請求項 3】 酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品であって、

前記素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法で  $\text{Na}$  と  $\text{Zn}$  とのイオン強度比 ( $\text{Na}/\text{Zn}$ ) を測定した場合に、 $0.001 \leq (\text{Na}/\text{Zn}) \leq 100$  であることを特徴とするチップ状電子部品。

【請求項 4】 酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品であって、

前記素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法で  $\text{K}$  と  $\text{Zn}$  とのイオン強度比 ( $\text{K}/\text{Zn}$ ) を測定した場合に、 $0.001 \leq (\text{K}/\text{Zn}) \leq 100$  であることを特徴とするチップ状電子部品。

【請求項 5】 酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品であって、

前記素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法で  $\text{Rb}$  と  $\text{Zn}$  とのイオン強度比 ( $\text{Rb}/\text{Zn}$ ) を測定した場合に、 $0.01 \leq (\text{Rb}/\text{Zn}) \leq 100$  であることを特徴とするチップ状電子部品。

【請求項 6】 酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品であって、

前記素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法で  $\text{Cs}$  と

Znとのイオン強度比 ( $Cs/Zn$ ) を測定した場合に、 $0.1 \leq (Cs/Zn) \leq 100$ であることを特徴とするチップ状電子部品。

【請求項7】 前記素子本体が、酸化亜鉛系電圧非直線性抵抗体層と内部電極層とが交互に積層された構造を有し、前記チップ状電子部品が、積層型チップバリスタである請求項1～6のいずれかに記載のチップ状電子部品。

【請求項8】 酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品の製造方法であって、

前記素子本体を形成する工程と、

前記素子本体の表面から素子本体の内部に向けてアルカリ金属 (A) を拡散させる工程と、

その後に、前記素子本体の外面に、前記内部電極層に接続する端子電極を形成する工程とを有し、

前記アルカリ金属を拡散させる際に、前記素子本体の表面から深さ  $100\mu m$  範囲を二次イオン質量分析法でアルカリ金属 (A) と亜鉛 (Zn) とのイオン強度比 ( $A/Zn$ ) を測定した場合に、 $0.001 \leq (A/Zn) \leq 500$ となる条件で、アルカリ金属を拡散させることを特徴とするチップ状電子部品の製造方法。

【請求項9】 酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品の製造方法であって、

前記素子本体を形成する工程と、

前記素子本体の外面に、前記内部電極層に接続する端子電極を形成する工程と

、  
その後に、前記素子本体の表面から素子本体の内部に向けてアルカリ金属 (A) を拡散させる工程と、を有し、

前記アルカリ金属を拡散させる際に、前記素子本体の表面から深さ  $100\mu m$  範囲を二次イオン質量分析法でアルカリ金属 (A) と亜鉛 (Zn) とのイオン強度比 ( $A/Zn$ ) を測定した場合に、 $0.001 \leq (A/Zn) \leq 500$ となる条件で、アルカリ金属を拡散させることを特徴とするチップ状電子部品の製造方法。

【請求項 1 0】 前記アルカリ金属が、L i , N a , K , R b , C s のうちの少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のチップ状電子部品の製造方法。

【請求項 1 1】 前記アルカリ金属を拡散させる際に、前記素子本体の表面に、アルカリ金属の化合物の粉体を付着させた状態で、前記素子本体を、7 0 0 ~ 1 0 0 0 ° C の温度で熱処理し、前記素子本体の表面に対する前記粉体の付着量と、熱処理温度と、熱処理時間との内の少なくとも 1 つを制御することを特徴とする請求項 8 ~ 1 0 のいずれかに記載のチップ状電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガラスコートなどの絶縁保護層が不要であり、温度変化に強く、しかも半田リフローによっても素子表面の高抵抗を維持可能であり、高信頼性で、製造が容易な積層チップバリスタなどのチップ状電子部品およびその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化および高性能化に伴い、チップ状電子部品が必要不可欠となってきた。チップ状電子部品は、通常、回路基板上に配置され、印刷された半田とともに、熱処理され回路を形成する。この熱処理を半田リフロー処理と言う。この際、半田中には、還元力の強いフラックスが含まれており、それによってチップ部品の表面が侵されて絶縁抵抗が低下することがある。

【0 0 0 3】

チップ状電子部品としての積層チップバリスタも例外ではなく、半田リフローにより、積層チップバリスタの素子表面が還元され、絶縁抵抗が低下し、信頼性が劣るという不具合を生ずる。

【0 0 0 4】

この問題を解決するために、積層チップバリスタの素子表面にガラスをコートして、信頼性の向上を図ることが行われている（例えば、特許文献 1 参照）。

**【0005】**

しかしながら、素子表面をガラスで均一にコートして覆うことは、多くの手間がかかる。また、セラミック材とガラス材の熱膨張係数が異なるため、その界面が温度サイクルなどによりダメージを受けやすい。そのため、ガラス層にクラックを生じるおそれがあり、素子を構成するセラミックの絶縁が破壊されるおそれがある。

**【0006】**

なお、素子表面にLiまたはNaを拡散させ、素子表面を高抵抗化する方法が提案されている（特許文献2参照）。この特許文献に記載された発明では、素子表面のLiまたはNaのSIMSイオン強度M1と、表面から10 $\mu$ mの深さ部分でのLiまたはNaのSIMSイオン強度M2との比（M1/M2）を、 $10 \leq (M1/M2) < 50000$ としている。

**【0007】**

しかしながら、この方法では、電気メッキ時の外観不良を改善することはできても、半田リフローにおけるフラックスからの還元に対しては不十分であることが判明した。すなわち、半田リフロー時に活性化されたフラックスの還元力は、電気メッキの還元力よりも非常に大きいため、LiまたはNaが拡散している範囲の厚みが10 $\mu$ m程度では、半田リフローにたいしては不十分であった。

**【0008】**

【特許文献1】特開平6-96907号公報

【特許文献2】特開平9-246017号公報

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、ガラスコートなどの絶縁保護層が不要であり、温度変化に強く、しかも半田リフローによっても素子表面の高抵抗を維持可能であり、高信頼性で、製造が容易な積層チップバリスタなどのチップ状電子部品およびその製造方法を提供することを目的とする。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成するために、本発明の第1の観点に係るチップ状電子部品は、

酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品であって、

前記素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法で  $\text{Li}$  と  $\text{Zn}$  とのイオン強度比 ( $\text{Li}/\text{Zn}$ ) を測定した場合に、 $0.001 \leq (\text{Li}/\text{Zn}) \leq 500$  であることを特徴とする。

**【0010】**

好ましくは、前記イオン強度比が  $0.01 \leq (\text{Li}/\text{Zn}) \leq 500$  である。

**【0011】**

本発明の第2の観点に係るチップ状電子部品は、

酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品であって、

前記素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法で  $\text{Na}$  と  $\text{Zn}$  とのイオン強度比 ( $\text{Na}/\text{Zn}$ ) を測定した場合に、 $0.001 \leq (\text{Na}/\text{Zn}) \leq 100$  であることを特徴とする。

**【0012】**

本発明の第3の観点に係るチップ状電子部品は、

酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品であって、

前記素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法で  $\text{K}$  と  $\text{Zn}$  とのイオン強度比 ( $\text{K}/\text{Zn}$ ) を測定した場合に、 $0.001 \leq (\text{K}/\text{Zn}) \leq 100$  であることを特徴とする。

**【0013】**

本発明の第4の観点に係るチップ状電子部品は、

酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品であって、

前記素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法で  $\text{Rb}$  と  $\text{Zn}$  とのイオン強度比 ( $\text{Rb}/\text{Zn}$ ) を測定した場合に、 $0.01 \leq (\text{Rb}/\text{Zn}) \leq 100$  であることを特徴とする。

**【0014】**



本発明の第 5 の観点に係るチップ状電子部品は、

酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品であって、

前記素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法で  $\text{Cs}$  と  $\text{Zn}$  とのイオン強度比 ( $\text{Cs}/\text{Zn}$ ) を測定した場合に、 $0.1 \leq (\text{Cs}/\text{Zn}) \leq 100$ であることを特徴とする。

#### 【0015】

本発明の第 1 の観点に係るチップ状電子部品の製造方法は、

酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品の製造方法であって、

前記素子本体を形成する工程と、

前記素子本体の表面から素子本体の内部に向けてアルカリ金属 (A) を拡散させる工程と、

その後に、前記素子本体の外面に、前記内部電極層に接続する端子電極を形成する工程とを有し、

前記アルカリ金属を拡散させる際に、前記素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法でアルカリ金属 (A) と亜鉛 ( $\text{Zn}$ ) とのイオン強度比 ( $\text{A}/\text{Zn}$ ) を測定した場合に、 $0.001 \leq (\text{A}/\text{Zn}) \leq 500$ となる条件で、アルカリ金属を拡散させることを特徴とする。

#### 【0016】

本発明の第 2 の観点に係るチップ状電子部品の製造方法は、

酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体を持つチップ状電子部品の製造方法であって、

前記素子本体を形成する工程と、

前記素子本体の外面に、前記内部電極層に接続する端子電極を形成する工程と

、

その後に、前記素子本体の表面から素子本体の内部に向けてアルカリ金属 (A) を拡散させる工程と、を有し、

前記アルカリ金属を拡散させる際に、前記素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$

範囲を二次イオン質量分析法でアルカリ金属 (A) と亜鉛 (Zn) とのイオン強度比 ( $A/Zn$ ) を測定した場合に、 $0.001 \leq (A/Zn) \leq 500$  となる条件で、アルカリ金属を拡散させることを特徴とする。

#### 【0017】

好ましくは、前記アルカリ金属が、Li, Na, K, Rb, Cs のうちの少なくとも 1 つである。

#### 【0018】

好ましくは、前記アルカリ金属を拡散させる際に、前記素子本体の表面に、アルカリ金属の化合物の粉体を付着させた状態で、前記素子本体を、 $700 \sim 1000^{\circ}\text{C}$  の温度で熱処理し、前記素子本体の表面に対する前記粉体の付着量と、熱処理温度と、熱処理時間との内の少なくとも 1 つを制御する。

#### 【0019】

本発明において、チップ状電子部品としては、特に限定されないが、好ましくは、前記素子本体が、酸化亜鉛系電圧非直線性抵抗体層と内部電極層とが交互に積層された構造を有し、前記チップ状電子部品が、積層型チップバリスタである。

#### 【0020】

本発明者は、素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法でアルカリ金属 (A) と亜鉛 (Zn) とのイオン強度比 ( $A/Zn$ ) を測定した場合に、所定範囲のイオン強度比とすることにより、半田リフローにおけるフラックスによる絶縁抵抗値の低下を防止でき、半田リフロー後の絶縁不良率を大幅に低減できることを新たに見出した。

#### 【0021】

アルカリ金属が拡散している素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲の状態は、必ずしも明らかではないが、素子本体の外側に位置する酸化亜鉛系材料層に含まれる酸化亜鉛粒子中に、アルカリ金属が固溶していると考えられる。本発明では、前記のイオン強度比を所定範囲にすることで、この素子本体の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲は、他の部分に比べて、高抵抗層となり、半田リフローによるフラックスの還元作用から素子表面を電流がリークするのを防止する。そのため、

半田リフロー後の絶縁抵抗値の低下を防止できると共に、絶縁不良率を低下させることが可能になる。

#### 【0022】

なお、本発明のチップ状電子部品では、前記の特許文献2において定義している $M1/M2$ が約1になり、特許文献2に規定している $10 \leq (M1/M2) \leq 50000$ の範囲を外れることになる。しかしながら、本発明者は、本発明の範囲とすることにより、半田リフロー後の絶縁抵抗値の低下を防止できると共に、絶縁不良率を低下させることが可能になることを始めて見出した。

#### 【0023】

また、本発明では、アルカリ金属供給源を素子本体の表面に付着させ、熱処理にてアルカリ金属を素子本体の表面から内部に向けて拡散させることにより高抵抗層を形成し、従来と異なり、絶縁ガラス層をコーティングする必要性が無いため、複雑な設備や工程が不要であり、容易且つ安価に高信頼性のチップ状電子部品を製造することができる。

#### 【0024】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図1は本発明の一実施形態に係る積層チップバリスタの概略断面図、

図2は本発明の一実施形態に係る積層チップバリスタの製造工程を示すフローチャート図、

図3は本発明の他の実施形態に係る積層チップバリスタの製造工程を示すフローチャート図である。

#### 【0025】

##### 積層チップバリスタ

図1に示すように、チップ状電子部品の一例としての積層チップバリスタ10は、電圧非直線性抵抗体層1と内部電極層2とが交互に積層された構造の素子本体12を有する。内部電極層2は、素子本体12の対向する両端面から交互に露出しており、それぞれの外部端子電極3に接続してあり、バリスタ回路を形成している。

**【0 0 2 6】**

内部電極層 2 の積層方向外側には、最外層 1 a が積層され、内部電極層 2 が保護されている。最外層 1 a は、通常、抵抗体層 1 と同じ材質で構成される。抵抗体層 1 の材質については後述する。また、素子本体 1 2 の周囲に形成してある高抵抗体層 4 についても後述する。

**【0 0 2 7】**

素子本体の形状は、特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、縦（0. 6 ～ 5. 6 mm）×横（0. 3 ～ 5. 0 mm）×厚み（0. 3 ～ 1. 9 mm）程度である。

**【0 0 2 8】****電圧非直線性抵抗体層 1**

電圧非直線性抵抗体層 1（最外層 1 a も同様）は、酸化亜鉛系バリスタ材料層で構成される。この酸化亜鉛系バリスタ材料層は、例えば Z n O を主成分とし、副成分として希土類元素、C o、III b 族元素（B、A l、G a および I n）、S i、C r、アルカリ金属元素（K、R b および C s）およびアルカリ土類金属元素（M g、C a、S r および B a）等を含む材料で構成される。または、Z n O を主成分とし、副成分として B i、C o、M n、S b、A l 等を含む材料で構成されても良い。

**【0 0 2 9】**

Z n O を含む主成分は、電圧－電流特性における優れた電圧非直線性と、大きなサージ耐量とを発現する物質として作用する。なお、電圧非直線性とは、端子電極 3 の間に徐々に増大する電圧を印加する際に、素子に流れる電流が非直線的に増大する現象を言う。

**【0 0 3 0】**

抵抗体層 1 における主成分としての Z n O の含有量は、特に限定されないが、通常、抵抗体層 1 を構成する全体の材料を 1 0 0 質量%とした場合に、通常、9 9. 8 ～ 6 9. 0 質量%である。

**【0 0 3 1】**

### 内部電極層 2

内部電極層 2 に含有される導電材は、特に限定されないが、P d または A g - P d 合金からなることが好ましい。内部電極層 2 の厚さは、用途に応じて適宜決定すればよいが、通常 0. 5 ~ 5  $\mu$  m 程度である。

### 【 0 0 3 2 】

### 外部端子電極 3

外部端子電極 3 に含有される導電材は、特に限定されないが、通常、A g や A g - P d 合金などを用いる。さらに、必要に応じ、A g や A g - P d 合金などの下地層の表面に、電気メッキ等により、N i および S n / P b 膜を形成する。外部端子電極 3 の厚さは、用途に応じて適宜決定すればよいが、通常 1 0 ~ 5 0  $\mu$  m 程度である。

### 【 0 0 3 3 】

### 高抵抗層 4

高抵抗層 4 は、素子本体 1 2 の外表面全体を覆うように形成してある。この高抵抗層 4 は、熱分解して酸化物となるアルカリ金属化合物を素子本体 1 2 の表面に付着させた状態で熱処理することにより、素子本体 1 2 の表面から内部に向けてアルカリ金属を拡散させることにより形成される。

### 【 0 0 3 4 】

なお、高抵抗層 4 と素子本体 1 2 の最外層 1 a との境界は、必ずしも明確ではなく、最外層 1 a に対してアルカリ金属が拡散した範囲が高抵抗層 4 となる。この高抵抗層 4 は、電圧非直線性抵抗体層 1 を半田リフロー時に保護する役割を有する。

### 【 0 0 3 5 】

この高抵抗層 4 の厚みは、特に限定されないが、少なくとも 1 0  $\mu$  m 以上であり、内部電極層 2 までは到達しない厚みである。この厚みが薄すぎると、本発明の効果が少なく、厚すぎると、電圧非直線性抵抗体層 1 の電気特性に悪影響を及ぼす場合がある。

### 【 0 0 3 6 】

この高抵抗層 4 では、その表面（すなわち素子本体 1 2 の表面）から深さ 1 0

0  $\mu$  m 範囲を二次イオン質量分析法でアルカリ金属 (A) と亜鉛 (Z n) とのイオン強度比 (A / Z n) を測定した場合に、 $0.001 \leq (A / Z n) \leq 500$  となる。

#### 【0037】

なお、イオン強度比は、二次イオン質量分析法 (S I M S) により、求めることができる。S I M S は、表面層からミクロンオーダーで、深さ方向のイオン濃度分布を高感度で測定できる方法である。高エネルギー (数 k e V ~ 2 0 k e V) のイオンビームを固体表面に照射すると、スパッタ現象により試料構成原子が中性子またはイオンとして放出される。このようにして、二次的に放出されるイオンを質量分析計で、質量・電荷の比に分けて、試料表面の元素分析および化合物分析を行う方法が S I M S である。

#### 【0038】

高抵抗層 4 中に拡散されるアルカリ金属としては、特に限定されないが、好ましくは L i, N a, K, R b, C s のうちの少なくとも 1 つ、さらに好ましくは L i である。

#### 【0039】

アルカリ金属が L i である場合には、L i と Z n とのイオン強度比 (L i / Z n) は、好ましくは  $0.001 \leq (L i / Z n) \leq 500$ 、さらに好ましくは  $0.01 \leq (L i / Z n) \leq 500$  である。

#### 【0040】

アルカリ金属が N a である場合には、N a と Z n とのイオン強度比 (N a / Z n) は、好ましくは  $0.001 \leq (N a / Z n) \leq 100$  である。

#### 【0041】

アルカリ金属が K である場合には、K と Z n とのイオン強度比 (K / Z n) は、好ましくは  $0.001 \leq (K / Z n) \leq 100$  である。

#### 【0042】

アルカリ金属が R b である場合には、R b と Z n とのイオン強度比 (R b / Z n) は、好ましくは  $0.01 \leq (R b / Z n) \leq 100$  である。

#### 【0043】

アルカリ金属がCsである場合には、CsとZnとのイオン強度比 ( $Cs/Zn$ ) は、好ましくは  $0.1 \leq (Cs/Zn) \leq 100$  である。

#### 【0044】

イオン強度比が小さすぎる場合には、半田リフロー後の絶縁抵抗値が、低すぎる傾向にあり、イオン強度比が大きすぎると、電圧非直線性抵抗体層1の電気特性に悪影響を及ぼすおそれがあると共に、半田リフロー後の絶縁抵抗値の増大が低下する傾向にある。

#### 【0045】

##### 積層チップバリスタ10の製造方法

次に、図2に基づいて、本発明に係る積層チップバリスタ10の製造工程を説明する。

#### 【0046】

まず、印刷工法またはシート工法等により、内部電極層2が1層おきに互い違いに両端部に露出するように、電圧非直線性抵抗体層1（バリスタ層）と内部電極層2を交互に積層し、その積層方向の両端に最外層1aを積層し、積層体を形成する（図2の工程a）。

#### 【0047】

次に、この積層体を切断し、グリーンチップを得る（工程b）。

#### 【0048】

次に、必要に応じて脱バインダー処理を行い、グリーンチップを焼成し、チップ本体12となるチップ素体を得る（工程c）。

#### 【0049】

得られたチップ素体を密閉回転ポットにより、チップ素体の表面にアルカリ金属化合物を付着させる（工程d）。アルカリ金属化合物としては、特に限定されないが、熱処理することにより、アルカリ金属が素子本体12の表面から内部に拡散できる化合物であり、アルカリ金属の酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、硼酸塩、炭酸塩および蔞酸塩等が用いられる。アルカリ金属化合物の付着量を制御することにより、前記のイオン強度比を制御することができる。

#### 【0050】

次に、このアルカリ金属化合物が付着しているチップ素体を電気炉で、所定の温度、および時間で熱処理する（工程 e）。その結果、アルカリ金属化合物からアルカリ金属がチップ素体の表面から内部に向けて拡散し、高抵抗層 4 が形成された素子本体 12 が得られる。このときの熱処理温度および熱処理時間により、前記のイオン強度比を制御することができると共に、高抵抗層 4 の厚みを制御することができる。好ましい熱処理温度は、700～1000℃であり、熱処理雰囲気は大気中である。また、熱処理時間は、好ましくは10分～4時間である。

#### 【0051】

次に、熱処理後の素体の両端部に端子電極を塗布、焼き付けして Ag 下地電極を形成する（工程 f）。ここでは、下地電極材として、Ag を選択しているが、素子本体 12 に対する焼き付きが良く、内部電極層 2 を構成する材質との接続性が良く、また、後続のメッキ工程でメッキが付き易い材料であれば、いずれの材料も使用できる。

#### 【0052】

最後に、下地電極の表面に電気メッキにより、Ni メッキ膜および／または Sn/Pb メッキ膜を形成し（工程 g）、積層チップバリスタ 10 を得る。

#### 【0053】

なお、アルカリ金属を素子本体 12 の表面から拡散させるための手段としては、上記の手段に限らず、たとえば以下の手段を採用することができる。すなわち、端子電極 3 を形成する前の素子本体 12 をアルカリ供給源中に埋めて熱処理する方法、スプレーなどで溶液化したアルカリ供給源を素子本体 12 の外周に均一に振りかけた後に熱処理する方法、アルカリ金属供給源粉が混じるエアを素子本体 12 の外周に均一に振りかけた後に熱処理する方法などが例示される。

#### 【0054】

これらの方法では、素子本体 12 の両端部に露出している内部電極層 2 の露出端面に対してもアルカリ金属が多少拡散することになるが、内部電極層 2 の導電性に影響を与えることはない。

#### 【0055】



なお、内部電極層 2 の露出端面に対するアルカリ金属の拡散を確実に防止するには、たとえば図 3 に示すように、高抵抗層の形成（工程 d および e）を、端子電極形成（工程 f）の後に行っても良い。その場合には、図 1 に示す高抵抗層 4 は、端子電極 3 の内側には形成されない。したがって、アルカリ金属が内部電極層 2 の露出端面から拡散することもない。また、端子電極を塗布乾燥後、アルカリ金属を表面に付着させ、焼付を行うと、焼付とともに、アルカリ金属の素体への拡散も同時に行え、工程の簡略化ができる。

#### 【0056】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

#### 【0057】

##### 【実施例】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

#### 【0058】

##### 実施例 1

図 2 に示す工程 a ～ c および通常方法に従い、1608 形状（外形寸法：1.6 mm×0.8 mm×0.8 mm）の素子本体 12 となるチップ素体を形成した。なお、チップ素体の非直線性抵抗体層 1 および最外層 1a は、酸化亜鉛系材料で構成しており、具体的には、純度 99.9% の ZnO（99.725 モル%）に、Pr を 0.5 モル%、Co を 1.5 モル%、Al を 0.005 モル%、K を 0.05 モル%、Cr を 0.1 モル%、Ca を 0.1 モル%、Si を 0.02 モル%、の割合で添加したもので構成した。また、内部電極層 2 は、Pd で構成した。

#### 【0059】

得られたチップ素体を、密閉回転ポットにより、チップ素体表面に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の粉末を付着させた。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の粉末の平均粒径は、3  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0060】

なお、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の投入量は、チップ素体 1 個当たり、0.001  $\mu\text{g}$  ～ 10 mg の範囲とした。この投入量の増減により、後述するイオン強度比が異なる試

料が得られることになる。

#### 【0061】

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ の粉末が付着したチップ素体を、 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ の熱処理温度で、10分～4時間、空气中で熱処理し、チップ素体の表面からLiを拡散させ、その表面近傍に高抵抗層4を形成した。これらの熱処理温度および熱処理時間を変化させることで、後述するイオン強度比が異なる試料が得られることになる。

#### 【0062】

その後は、通常の方法で、Ag下地電極を形成し、下地電極の表面に電気メッキにより、Niメッキ膜およびSn/Pbメッキ膜を形成して端子電極3を形成し、積層チップバリスタ10を得た。

#### 【0063】

このようにして得られた複数の積層チップバリスタ試料について、素子本体の表面から $100\mu\text{m}$ 範囲を二次イオン質量分析法でLiとZnとのイオン強度比(Li/Zn)を測定した。また、半田リフロー前後の絶縁抵抗値を測定し、絶縁不良率を求め、表1にまとめた。

#### 【0064】

なお、半田リフローは、基板にフラックス入りのクリーム半田を印刷し、素子をマウントした後、ピーク温度が $230^\circ\text{C}$ であるリフロー炉を通すことにより行った。

#### 【0065】

Li/Znのイオン強度比は、二次イオン質量分析法(SIMS)により、深さ $100\mu\text{m}$ までの値を平均して求めた。また、絶縁抵抗値は、印加電圧3Vで測定し、100個の平均値から求め、絶縁不良率は、 $1\text{M}\Omega$ に満たない素子を不良として計算した。なお、半田リフロー前の素子は、いずれも、絶縁抵抗は $100\text{M}\Omega$ 以上であった。

#### 【0066】

【表 1】

試料番号	イオン強度比 (Li/Zn)	半田リフロー後	
		絶縁抵抗値 MΩ	不良率 %
*1	0.0001	0.9	87
2	0.001	4.8	0
3	0.01	12	0
4	0.1	31	0
5	1	95	0
6	10	120	0
7	100	88	0
8	500	64	0
*9	1000	—	サンプル作製できず

試料番号の\*は本発明の範囲外である。

## 【0067】

表 1 に示すように、イオン強度比が 0.0001 以下の素子は、リフロー後における絶縁抵抗値の平均が 1 MΩ 以下に低く、リフロー後の絶縁不良率も高い（試料 1）。一方、イオン強度比が 0.001 以上、500 以下の素子は、絶縁抵抗値の平均が 4.8 MΩ より大きく、不良率は全て 0 であった（試料 2～8）。特に、0.01 以上 500 以下の素子は、絶縁抵抗値の平均が 12 MΩ より大きく、より好ましいことが確認できた。なお、イオン強度比が 1000 以上のサンプルは、作製できなかった（試料 9）。

## 【0068】

また、試料番号 1～8 については、Li 拡散処理の前後において、バリスタ特性（電圧非直線性）は変化しないことが、別の実験により確認された。

## 【0069】

実施例 2

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の代わりに、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用いる以外は、実施例 1 と同様の条件で、素子を作製した。

この結果を表 2 にまとめた。

## 【0070】

【表 2】

試料番号	イオン強度比 (Na/Zn)	半田リフロー後	
		絶縁抵抗値 MΩ	不良率 %
*10	0.0001	0.6	100
11	0.001	3.6	5
12	0.01	10	0
13	0.1	25	0
14	1	76	0
15	10	105	0
16	100	95	0
*17	500	-	サンプル作製できず

試料番号の\*は本発明の範囲外である。

## 【0071】

表 2 に示すように、イオン強度比が 0.0001 以下の素子は、リフロー後の絶縁抵抗値が 1 MΩ 以下と低く、リフロー後の絶縁不良率も高い（試料 10）。一方、イオン強度比が 0.001 以上 100 以下の素子は、リフロー後の絶縁抵抗値の平均が 3.6 MΩ より大きく、不良率は 5 % 以下であった（試料 11～16）。特に、0.01 以上 100 以下の素子は、絶縁抵抗値の平均が 10 MΩ より大きく、より好ましいことが確認できた。なお、イオン強度比が 500 以上のサンプルは、作製できなかった（試料 17）。

## 【0072】

また、試料番号 10～16 については、Na 拡散処理の前後において、バリスタ特性（電圧非直線性）は変化しないことが、別の実験により確認された。

## 【0073】

実施例 3

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の代わりに、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用いる以外は、実施例 1 と同様の条件で、素子を作製した。

この結果を表 3 にまとめた。

## 【0074】

【表 3】

試料番号	イオン強度比 (K/Zn)	半田リフロー後	
		絶縁抵抗値 MΩ	不良率 %
*18	0.0001	0.7	100
19	0.001	11	0
20	0.01	21	0
21	0.1	36	0
22	1	150	0
23	10	250	0
24	100	230	0
*25	500	-	サンプル作製できず

試料番号の\*は本発明の範囲外である。

## 【0075】

表3に示すように、イオン強度比が0.0001以下の素子は、リフロー後の絶縁抵抗値が1MΩ以下と低く、リフロー後の絶縁不良率も高い（試料18）。一方、イオン強度比が0.001以上100以下の素子は、リフロー後の絶縁抵抗値の平均が11MΩより大きく、不良率は0%以下であった（試料19～24）。特に、0.01以上100以下の素子は、絶縁抵抗値の平均が21MΩより大きく、より好ましいことが確認できた。なお、イオン強度比が500以上のサンプルは、作製できなかった（試料25）。

## 【0076】

また、試料番号18～24については、K拡散処理の前後において、バリスタ特性（電圧非直線性）は変化しないことが、別の実験により確認された。

## 【0077】

実施例4

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の代わりに、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いる以外は、実施例1と同様の条件で、素子を作製した。

この結果を表4にまとめた。

## 【0078】

【表 4】

試料番号	イオン強度比 (Rb/Zn)	半田リフロー後	
		絶縁抵抗値 MΩ	不良率 %
*26	0.0001	0.6	100
*27	0.001	0.7	65
28	0.01	3.5	3
29	0.1	12	0
30	1	43	0
31	10	85	0
32	100	66	0
*33	500	-	サンプル作製できず

試料番号の\*は本発明の範囲外である。

## 【0 0 7 9】

表 4 に示すように、イオン強度比が 0. 0 0 1 以下の素子は、リフロー後の絶縁抵抗値が 1 MΩ 以下と低く、リフロー後の絶縁不良率も高い（試料 2 6 と 2 7）。一方、イオン強度比が 0. 0 1 以上 1 0 0 以下の素子は、リフロー後の絶縁抵抗値の平均が 3. 5 MΩ より大きく、不良率は 3 % 以下であった（試料 2 8 ～ 3 2）。特に、0. 1 以上 1 0 0 以下の素子は、絶縁抵抗値の平均が 1 2 MΩ より大きく、より好ましいことが確認できた。なお、イオン強度比が 5 0 0 以上のサンプルは、作製できなかった（試料 3 3）。

## 【0 0 8 0】

また、試料番号 2 6 ～ 3 2 については、R b 拡散処理の前後において、バリスタ特性（電圧非直線性）は変化しないことが、別の実験により確認された。

## 【0 0 8 1】

## 実施例 5

L i <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> の代わりに、C s <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> を用いる以外は、実施例 1 と同様の条件で、素子を作製した。

この結果を表 2 にまとめた。

## 【0 0 8 2】

【表 5】

試料番号	イオン強度比 (Cs/Zn)	半田リフロー後	
		絶縁抵抗値 MΩ	不良率 %
*34	0.0001	0.6	100
*35	0.001	0.7	90
*36	0.01	2.1	45
37	0.1	10	0
38	1	30	0
39	10	78	0
40	100	36	0
*41	500	—	サンプル作製できず

試料番号の\*は本発明の範囲外である。

## 【0083】

表 5 に示すように、イオン強度比が 0.01 以下の素子は、リフロー後の絶縁抵抗値が 2.1 MΩ 以下と低く、リフロー後の絶縁不良率も高い（試料 34～36）。一方、イオン強度比が 0.1 以上 100 以下の素子は、リフロー後の絶縁抵抗値の平均が 10 MΩ より大きく、不良率は 0% 以下であった（試料 37～40）。特に、1 以上 100 以下の素子は、絶縁抵抗値の平均が 30 MΩ より大きく、より好ましいことが確認できた。なお、イオン強度比が 500 以上のサンプルは、作製できなかった（試料 41）。

## 【0084】

また、試料番号 34～40 については、Cs 拡散処理の前後において、バリスタ特性（電圧非直線性）は変化しないことが、別の実験により確認された。

## 【0085】

比較例 1

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を付着させて熱処理する工程を除いた以外は、実施例 1 と同様の条件で、素子を作製した。

## 【0086】

得られた素子は、リフロー前の絶縁抵抗が 100 MΩ 以上であったが、リフロー後は、0.6 MΩ になり、リフロー後の絶縁不良率は 100% であった。

**【 0 0 8 7 】****【発明の効果】**

以上説明してきたように、本発明によれば、ガラスコートなどの絶縁保護層が不要であり、温度変化に強く、しかも半田リフローによっても素子表面の高抵抗を維持可能であり、高信頼性で、製造が容易な積層チップバリスタなどのチップ状電子部品およびその製造方法を提供することができる。

**【図面の簡単な説明】**

**【図 1】** 図 1 は本発明の一実施形態に係る積層チップバリスタの概略断面図である。

**【図 2】** 図 2 は本発明の一実施形態に係る積層チップバリスタの製造工程を示すフローチャート図である。

**【図 3】** 図 3 は本発明の他の実施形態に係る積層チップバリスタの製造工程を示すフローチャート図である。

**【符号の説明】**

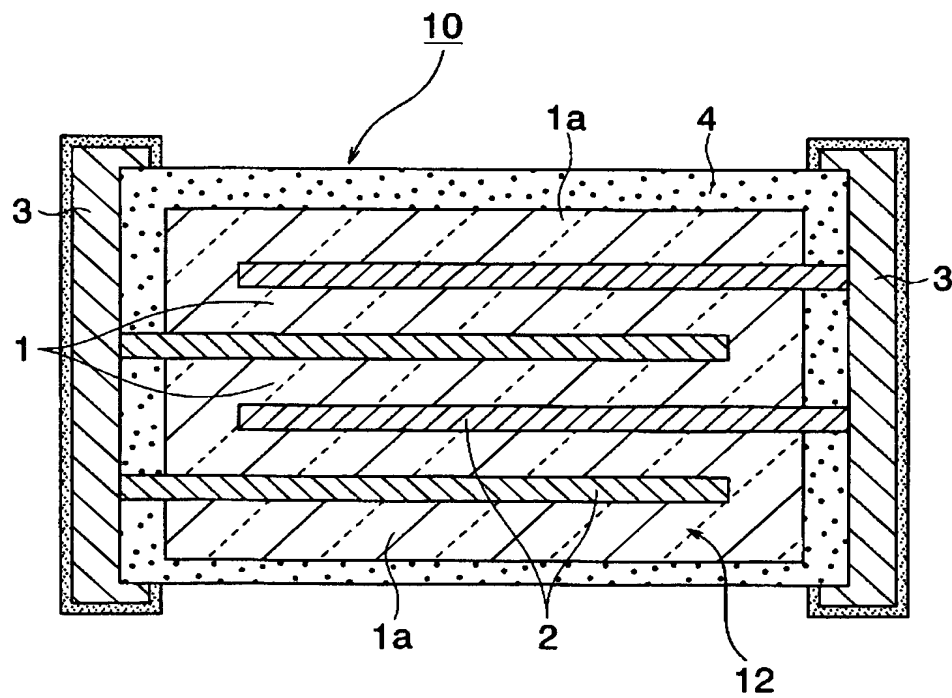
- 1 … 電圧非直線性抵抗体層
- 2 … 内部電極層
- 3 … 端子電極
- 4 … 高抵抗層
- 1 0 … 積層チップバリスタ
- 1 2 … 素子本体



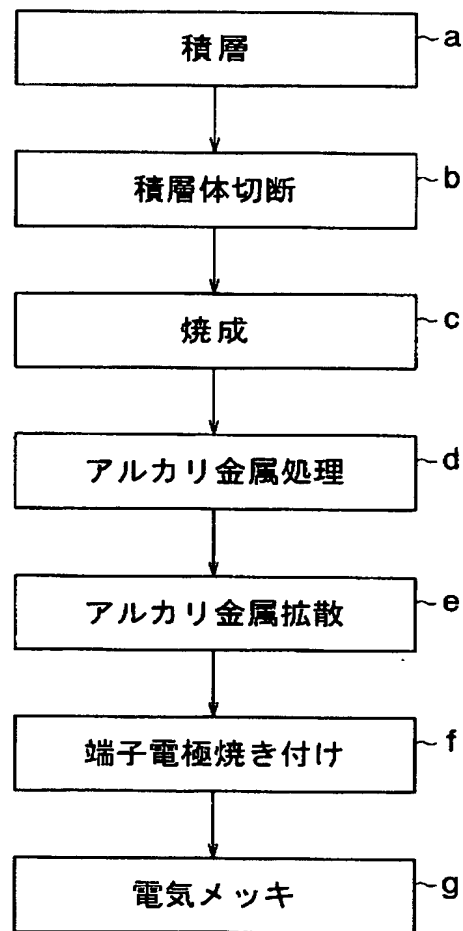
【書類名】 図面

【図 1】

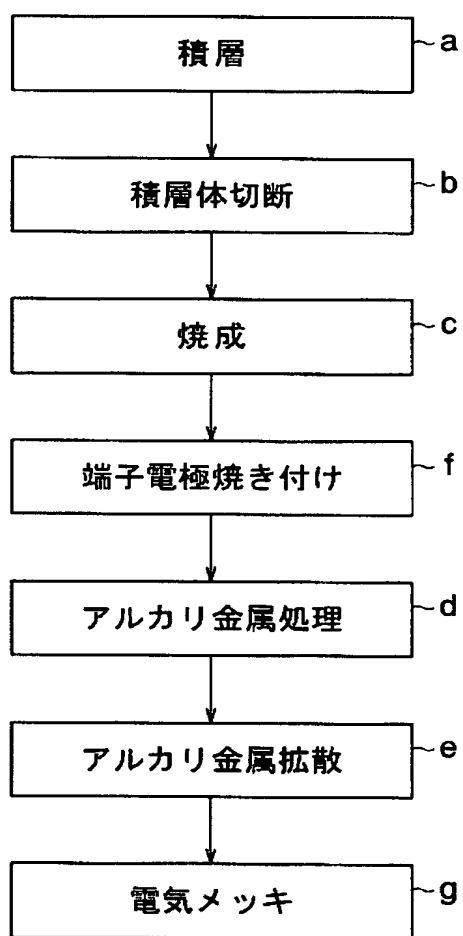
図 1



【図 2】

図 2

【図 3】

図 3

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガラスコートなどの絶縁保護層が不要であり、温度変化に強く、しかも半田リフローによっても素子表面の高抵抗を維持可能であり、高信頼性で、製造が容易な積層チップバリスタなどのチップ状電子部品およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 酸化亜鉛系材料層と内部電極層とを有する素子本体 1 2 を持つ積層チップバリスタ 1 0 であって、素子本体 1 2 の表面から深さ  $100\mu\text{m}$  範囲を二次イオン質量分析法で  $\text{Li}$  と  $\text{Zn}$  とのイオン強度比 ( $\text{Li}/\text{Zn}$ ) を測定した場合に、 $0.001 \leq (\text{Li}/\text{Zn}) \leq 500$  である。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 3 7 7 2
受付番号	5 0 2 0 1 6 2 8 6 1 2
書類名	特許願
担当官	土井 恵子 4 2 6 4
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 5 日

## ＜認定情報・付加情報＞

## 【特許出願人】

【識別番号】	000003067
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
【氏名又は名称】	ティーディーケイ株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100097180
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	前田 均

## 【代理人】

【識別番号】	100099900
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	西出 眞吾

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100111419
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	大倉 宏一郎

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 3 7 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 6 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

氏 名

ティーディーケイ株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 6 月 2 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

氏 名

T D K 株式会社